

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-102112

(43)Date of publication of application : 18.04.1995

(51)Int.Cl.

C08K 7/06

C08L101/00

H01B 1/24

(21)Application number : 05-226041

(71)Applicant : HYPERION CATALYSIS INTERNATL
INC

(22)Date of filing : 10.09.1993

(72)Inventor : IKEDA HIROHARU

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION AND RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoplastic elastomer composition containing carbonaceous fibrils and being excellent in conductivity, antistatic properties, surface smoothness, appearance, gloss and mechanical strength.

CONSTITUTION: The composition is obtained by mixing 99.5-50 pts.wt. thermoplastic elastomer or resin and 0.5-50 pts.wt. carbonaceous fibril material mainly comprising agglomerates which are composed of fine fibrous carbonaceous fibrils of an outside diameter of 3.5-75 nm, entangled among one another, and have a mean particle diameter of 0.1-50 μ m.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of
rejection] 31.08.2004[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision 2004-24138
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's 25.11.2004
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-102112

(43)公開日 平成7年(1995)4月18日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 7/06	K C J			
C 0 8 L 101/00				
H 0 1 B 1/24		Z		

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-226041

(22)出願日 平成5年(1993)9月10日

(71)出願人 593169485

ハイピリオン カタリシス インターナシ
ョナル インコーポレイテッド
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州、ケ
ンブリッジ、スミス プレース 38

(72)発明者 池田 弘治

東京都町田市成瀬台4-13-6

(74)代理人 弁理士 浅村 皓 (外3名)

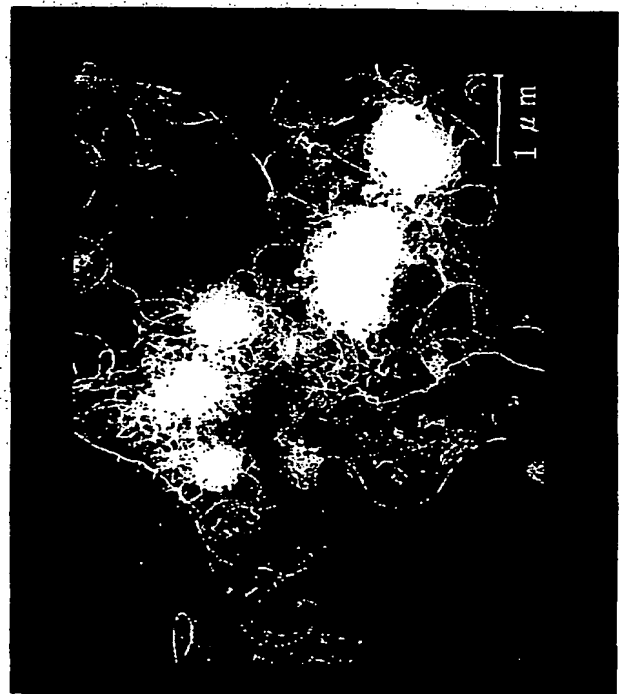
(54)【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物および樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 導電性、表面外観、機械的強度に優れた炭素フィブрил含有熱可塑性エラストマー組成物の提供。

【構成】 外径3.5~75nmの微細糸状の炭素フィブрилが互いに絡み合った、平均粒径0.1~50 μ mの凝集体から主としてなる炭素フィブрил材料0.5~50重量部、および熱可塑性エラストマーまたは樹脂99.5~50重量部とを混合してなる組成物。

【効果】 炭素フィブрил材料がより均質に分散し、導電性、制電性に優れ、さらにはその表面の平滑性、外観、光沢、機械的強度においても優れる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 直径3.5～75nmの微細糸状の炭素フィブリルが互いに絡み合った、平均粒径0.1～50μmの凝集体から主としてなる炭素フィブリル材料0.5～50重量部、および熱可塑性エラストマー99.5～50重量部とを混合してなる熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項2】 直径3.5～75nmの微細糸状の炭素フィブリルが互いに絡み合った、平均粒径0.1～50μmの凝集体から主としてなる炭素フィブリル材料0.5～50重量部、および樹脂99.5～50重量部とを混合してなる樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、導電性、表面外観、機械的強度に優れた熱可塑性エラストマー組成物および樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年のエレクトロニクス技術の急速な発展により、情報処理装置や、電子事務機器が急速に普及している。この様な電子機器の急速な普及に伴い、電子部品から発生するノイズが周辺機器に影響を与える電磁波障害や、静電気による誤作動等のトラブルが増大し、大きな問題となっている。これらの問題の解決のために、この分野では導電性や制電制に優れた材料が要求されている。

【0003】 従来より、導電性の乏しい高分子材料においては、導電性フィラー等を配合する事により、導電性機能を付与させた導電性高分子材料が広く利用されている。導電性フィラーとしては、金属繊維及び金属粉末、カーボンブラック、炭素繊維などが一般に用いられているが、金属繊維及び金属粉末を導電性フィラーとして用いた場合、優れた導電性付与効果を示すものの、耐蝕性に劣り、また機械的強度が得にくいという欠点があった。

【0004】 カーボンブラックを導電性フィラーとして用いる場合には、一般のカーボンブラックに比べて少量の添加で高い導電性が得られるケッチェンブラック、バルカンXC72、アセチレンブラック等の特殊な導電性カーボンブラックが一般に用いられている。ただし、これら特殊な導電性カーボンブラックは、熱可塑性エラストマーや樹脂への分散が困難である。カーボンブラックの分散性が樹脂組成物の導電性に大きく影響するため、*

$$0.5 = \sum_{d_{min}}^{d_m} V d \quad \text{または} \quad 0.5 = \sum_{d_m}^{d_{max}} V d$$

さらに、「90%径」 d_{90} は、次の数式2を満足するものである。

【数2】

$$0.9 = \sum_{d_{min}}^{d_{90}} V d$$

*安定した導電性を得るには特殊な配合技術、混合技術が必要とされるという問題を有している。また、高温等における抵抗温度係数が大きいことも問題である。

【0005】 炭素繊維を導電性フィラーとして使用する場合、一般の補強用炭素繊維では、所望の強度、弾性率を持たせることができるが、導電性を付与するには高充填を必要とするため、元の熱可塑性エラストマーや樹脂本来の物性を低下させてしまう。また、複雑な形状の成形品を得ようとする場合、導電性フィラーの片寄りが生じ、導電性にバラツキが発生するという問題があり、十分満足しうるものではない。炭素繊維では、繊維径が細かい方が同量の繊維を添加した場合に母材樹脂と繊維との間の接触面積が大きくなるため導電性付与効果に優れることが期待される。

【0006】 この微細形状を持つ炭素繊維として、特開昭62-500943号公報において、優れた導電性を有する極細炭素フィブリルが得られることが示されている。しかしながら、樹脂と混合した場合、樹脂への分散性に劣り、成形品表面外観が著しく損なわれるという問題があり、十分満足できるまでに至っていない。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、特定の炭素フィブリルを特定量、熱可塑性エラストマーまたは樹脂に配合することにより、少量で著しい導電性付与効果ならびに制電制付与効果が得られることを見出し、組成物の表面平滑性、外観、光沢に優れることを見出した。

【0008】 すなわち、本発明の要旨は、直径3.5～75nmの微細糸状の炭素フィブリルが互いに絡み合った、平均粒径0.1～50μmの凝集体から主としてなる炭素フィブリル材料0.5～50重量部、および熱可塑性エラストマーまたは樹脂99.5～50重量部とを混合してなる組成物にある。

【0009】 本発明の説明において用いる平均粒径 d_m ならびに90%径 d_{90} の語句は、次のように定義されるものである。

【0010】 粒径を d とし、その粒径における体積分率 V_d を確率変数とする分布を粒度分布 D とよぶ。この粒度分布 D において最小の粒径を d_{min} 、最大の粒径を d_{max} とすると、平均粒径 d_m は次の数式1を満足するものである。

【数1】

【0011】本発明で使用する炭素フィブリル材料は、外径3.5～75nm、好ましくは3.5～40nmの微細糸状の炭素フィブリルが互いに絡み合った平均粒径0.1～50 μ mの凝集体からなる。凝集体の平均粒径は、好ましくは0.2～30 μ mであり、さらに好ましくは0.5～20 μ mである。

【0012】本発明における凝集体の粒径分布は、次の通りである。すなわち、先に定義した90%径は、通常100 μ m以下、好ましくは80 μ m以下、さらに好ましくは50 μ m以下である。また、この90%径が、平均粒径の7.5倍以下でもある。

【0013】本発明において用いる炭素フィブリルの凝集体において、その粒径が50 μ mを超えるものが多量に存在すると、熱可塑性エラストマーまたは樹脂組成物を製造するための混練工程において、熱可塑性エラストマーまたは樹脂組成物中の炭素フィブリル材料が分散不良となり、機械的強度が低下したり、成形品表面に粒子が突出して、表面の平滑性外観が損なわれる。また、最長径が50 μ m以下の凝集体であっても、平均粒径が50 μ m以上であると、同様に、特に表面外観上良好な結果は得られない。また、平均粒径が0.1 μ m未満のものは、製造が難しい。

【0014】炭素フィブリル材料中の凝集体の割合は、好ましくは30%以上、さらに好ましくは50%以上である。

【0015】炭素フィブリル凝集体を構成する炭素フィブリルは、アスペクト比が通常5以上、好ましくは100以上、さらに好ましくは1000以上の糸状であり、かつ、通常、その芯部が中空であるチューブ状のものである。

【0016】さらに、この炭素フィブリルは、フィブリル軸に平行な複数の黒鉛質層を有し、好ましくは連続的な熱炭素被覆を持たないものである。この熱炭素被覆で覆われた表面積の割合は、通常50%以下、好ましくは25%以下、さらに好ましくは5%以下である。

【0017】炭素フィブリルはその表面を変性したものも使用できる。例えば、酸化などの化学反応や、エポキシ樹脂などのポリマーによるコーティングなどの手段により変性することができる。

【0018】本発明の組成物中における炭素フィブリル材料の割合は、0.5～50重量%、好ましくは1～30重量%、特に好ましくは2～20重量%である。0.1%重量未満では炭素フィブリル材料による効果が表れない。50重量%を越えると組成物の加工性が著しく悪くなり、組成物の加硫物の硬度が大きくなりすぎる欠点が生じる。

【0019】本発明で使用する炭素フィブリルは、例えば、特許出願公表平2-503334号公報にその製造方法が記載されているが、具体例を次に記す。

【0020】垂直式管状反応器において、自重または不

活性ガスなどのガス噴射により金属含有触媒粒子を炭素含有ガス流に導入することによって炭素フィブリルを製造する。反応温度は550～1200℃である。触媒粒子は、前駆化合物、例えばフェロセンの分解によって反応器中で形成されてよい。反応器には、触媒粒子を受けとる石英ウールの内部プラグと反応器の温度をモニターする熱電対とを備えた石英管を備える。さらに、触媒、反応ガス及びアルゴンといったバージガスを夫々導入する入口ポート及び反応器のガス抜き用出口ポートを備える。

【0021】適当な炭素含有ガスは、飽和炭化水素類、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン及びシクロヘキサン、不飽和炭化水素類、例えばエチレン、プロピレン、ベンゼン及びトルエン、酸素含有炭化水素類、例えばアセトン、メタノール及びテトラヒドロフラン、並びに一酸化炭素である。好ましいガスは、エチレン及びプロパンである。好ましくは水素ガスを添加する。典型的には、炭素含有ガス対水素ガスの比は、1:20～20:1の範囲である。好ましい触媒は、蒸着アルミナに付着させた鉄、モリブデン-鉄、クロム-鉄、セリウム-鉄、及びマンガン-鉄粒子である。

【0022】フィブリルを成長させるために、反応管を550～1200℃に加熱し、同時に例えばアルゴンでバージする。反応管が所定温度に達すると、水素流及び炭素含有ガス流の導入を開始する。1インチの長さの反応管について、約100ミリリットル/分の水素流量及び約200ミリリットル/分の炭素含有ガス流量が適当である。反応管を上記流量の反応ガスで5分以上バージした後、触媒を石英ウールプラグに落とす。次に反応ガスを反応器内全体において、触媒と（典型的には0.5～1時間）反応させる。反応時間が終了すると、反応ガス流を停止し、炭素非含有ガス、例えばアルゴンをバージして反応器を室温まで冷却し、反応管からフィブリルを回収する。フィブリルの収率は触媒の鉄含量の30倍以上である。

【0023】本発明で用いる炭素フィブリル材料は、前記のようにして製造した炭素フィブリルをそのまま、あるいは多くの場合、粉碎して所定のサイズに調製して得る。粉碎の手段としては、例えば、気流式粉碎机（ジェットミル）または、衝撃式粉碎机がある。これらの粉碎机は、連続運転が可能であり、ボールミル、振動ミルなどと比較して単位時間あたりの処理量も大きいので、粉碎コストを低く抑えることができる。さらに、分級機構を粉碎机内に設けたり、サイクロンなどの分級機をライン中に設けることにより粒度分布の狭い均一な炭素フィブリル凝集体を得ることができるので好ましい。

【0024】図1に、本発明で用いる炭素フィブリル材料の一例を示す。黒い影となっている部分が上述のようにして得た炭素フィブリル凝集体であり、線状に見えるのが炭素フィブリル自体である。

【0025】本発明において、導電性、制電性に優れた熱可塑性エラストマーを得る場合、用いることができる熱可塑性エラストマーとしては、スチレンーブタジエンスチレン(SBS)エラストマー、スチレンーイソブレンーすチレン(SIS)エラストマーなどのスチレン系エラストマー及び、これらの水添加物、塩化ビニル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、1, 2-ポリブタジエン、1, 4-トランスポリブタジエンなどのブタジエン系エラストマー、1, 4-トランスポリイソブレン系エラストマー、金属カルボキシレートーポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーエチルアクリレート共重合体、塩素化ポリエチレンなどのエチレン系エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーなどを挙げることができる。

【0026】また、本発明で用いられる合成樹脂としては、熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂のいずれをも使用することができる。熱可塑性樹脂としては、例えばアクリロニトリルーブタジエンスチレン樹脂(ABS樹脂)、アクリロニトリルーエチレン／プロピレンーすチレン樹脂(AES樹脂)、メタクリル酸メチルーブタジエンスチレン樹脂(MBS樹脂)、アクリロニトリルーブタジエンーメタクリル酸メチルーすチレン樹脂(ABMS樹脂)、アクリロニトリルーn-ブチルアクリレートーすチレン樹脂(AAS樹脂)、ゴム変性ポリスチレン(ハイインパクトポリスチレン)、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、酢酸セルロース樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリケトン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、フッ素樹脂、ケイ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂、ポリアミド樹脂等が挙げられる。

【0027】また、熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、アニリン樹脂、フラン樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。

【0028】本発明の組成物を製造するには、公知の方法例えば樹脂のペレット状物又はパウダー状物と所定量の炭素フィブリル材料とをドライブレンドあるいはウェットブレンドした後、ロール式のニーダーに供給し加熱下に混練したり、またはこれらを押出機に投入し、ローブ状に押出したものをペレット状にカットする等の方法、あるいは樹脂等の溶液や分散体と炭素フィブリル材料を液状媒体中でブレンドする方法などを用いることができる。また、ウェットマスターバッチ法での混合も可能である。熱硬化性樹脂の場合には、その前駆体に炭素フィブリル材料を混入してもよく、各種樹脂に適した公

知の方法を用いることができる。さらに所望の形に成形する方法としては、例えば成形機を用いて押出成形、射出成形、プレス成形等、いかなる方法を用いても良い。

【0029】また本発明の組成物は、発泡剤を用いることにより発泡させ発泡体とすることができ、導電性および/または漆黒性を有する熱可塑性エラストマー発泡体および樹脂発泡体を得ることができる。かかる発泡体には前記種々の樹脂やエラストマーが使用できるが、中でもポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリウレタン、エチレンー酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーを好ましい重合体としてあげることができる。発泡剤としては、各種の樹脂用発泡剤の他、有機溶剤、ブタンなどのガス類が使用できる。

【0030】このような発泡体は公知の方法を用いて製造することができる。例えば、熱可塑性樹脂を用いる場合には、押出機にて樹脂と所定量の炭素フィブリル材料とを熔融混合し、これにブタン等のガスを圧入混合したのち、押出機出口にて発泡させる方法などがある。この場合、炭素フィブリル材料と熱可塑性エラストマーまたは樹脂とをあらかじめ押出機等で混合し、一旦マスターバッチを製造した後、改めて発泡させることも可能である。また、ガスのかわりに、化学発泡剤も使用できる。本発明にてウレタンフォームを製造する場合には、主剤または硬化剤、発泡剤を混合する際に炭素フィブリル材料を加えてもよいが、あらかじめ主剤、または硬化剤中にブレンダーを用いて炭素フィブリル材料を分散させておくと、より効果的である。

【0031】また、本発明の組成物においては、必要に応じてゴム用添加剤や樹脂用添加剤を使用できる。たとえば、他の炭素フィブリル、カーボンブラック、シリカ、ケイ藻土、粉碎石英、タルク、クレイ、マイカ、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ガラス粉末、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸亜鉛、酸化チタン、アルミナ、ガラス繊維、他のカーボン繊維、有機繊維などの充填剤、軟化剤、可塑剤、加工助剤、滑剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、架橋剤など公知の添加剤を添加することもできる。

【0032】

【実施例】本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、いかなる意味においても、実施例によって特許請求の範囲に記載された発明が限定されるものではない。

【0033】なお、原料として使用する炭素フィブリル材料の凝集体の径は、炭素フィブリルを、界面活性剤を添加した水中にて超音波ホモジナイザーを用いて分散させ、その炭素フィブリル分散液をレーザー回折散乱式粒度分布計を用いて分析し、測定した。

【0034】〔実施例1、2、比較例1〕平均直径13nmの炭素フィブリルが絡み合っている表1記載の平均

粒径をもつ凝集体よりなる炭素フィブリル材料各150gを、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂（日本ユニカー製 No. 3145）1kg及びステアリン酸（花王）10gと共に、パンバリーミキサー、ついでロールを用いて混練し、シートにした。シートカッタを用いてペレット化した後、単軸押出機を用いて、100℃にて断面28mm×2mmのベルト状に押し出し、試験片を得た。*

	実施例 1		実施例 2		比較例 1	
	平均粒径	90%径	平均粒径	90%径	平均粒径	90%径
凝集体の粒径 (μm)	7.4	34	0.8	2.1	8.0	240
炭素フィブリル充填量 (%)	15		15		15	
1 cm^2 中の 50 μm 以上の突起物の数	0		0		20	

【0035】表1に示す通り、平均粒径80 μm 、90%径240 μm の比較例1では、50 μm 以上の突起物が観察されるが、実施例1、2では観察されず、表面の平滑性に優れていた。

※

炭素フィブリル材料 (A)

炭素フィブリル材料 (B)

【0037】炭素フィブリル材料 (A)、(B)、又はケッチェンブラック EC DJ-500（ライオン・ア
クゾ社販売）を表2および表3に示す処方でドライブレンドした後、押出機に投入し、押出温度230～240℃で押し出しペレット状にしたものを、同様な温度で射出成形を行ない、体積固有抵抗及び成形品表面外観測定用として、長さ80mm、幅55mm、厚み2mmの試験

30

*30cmを切出し、10cmおきに3ヶ所10mm×10mmの正方形をえがき、その中に含まれる50 μm 以上の突起物の数を光学顕微鏡（10倍）を用いて計数し、3ヶ所の平均から1 cm^2 中に含まれる50 μm 以上の突起物の数を求めた。

【表1】

※【0036】〔実施例3～6、比較例2～6〕樹脂としてABS樹脂（日本合成ゴム株式会社製 JSR ABS35）を使用した。炭素フィブリル材料としては、次のものを使用した。

平均粒径 3 μm 90%径 11 μm 平均粒径 80 μm 90%径 240 μm

片を得た。また、衝撃強度測定用として、長さ63.5mm、幅12.7mm、厚み6.35mmの試験片を得た。

【0038】得られた試験片について衝撃強度、体積固有抵抗、成形品表面外観、また、ペレットを用いて流動性をそれぞれ測定した。結果を表2および表3に示す。

【表2】

9	10			
	実 施 例			
	3	4	5	6
配 合 処 分 (重量部)				
ABS	99	95	90	80
炭素フィブリル材料 (A)	1	5	10	20
〃 (B)	—	—	—	—
ケッチェンブラック EC	—	—	—	—
評 価 結 果				
ルト・フローレート (g/10min) (220℃、10kg)	40	27	10	5
アイゾット衝撃強度 (kg・cm/cm) (1/4" ノッチ付)	10	7	4	2
体 積 固 有 抵 抗 (Ω・cm)	1×10 ⁷ 以上	2×10 ²	7	1
表 面 外 観	良好	良好	良好	良好

【表3】

11

12

	比 較 例				
	2	3	4	5	6
配 合 処 分 (重量部)					
A B S	45	95	90	95	90
炭素フィブリル材料 (A)	55	—	—	—	—
" (B)	—	—	—	5	10
ケッチェンブラック E C	—	5	10	—	—
評 価 結 果					
フルフローレート (g/10min) (220°C、10kg)	流れず	25	6	3	流れず
アイソット衝撃強度 (kg・cm/cm) (1/4" ノッチ付)	1	2	1	2	1
体 積 固 有 抵 抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.05	5×10^4	3×10^2	3×10^3	1×10^2
表 面 外 観	劣る	良好	やや劣る	劣る	劣る

【0039】実施例3～6に示すように、本発明の炭素フィブリル材料 (A) を所定量含有する組成物は、比較例3、4に示す導電性カーボンブラックであるケッチェンブラック E C に比べ、優れた導電性を示すことがわかる。

【0040】また、得られた組成物の成形品の外観も良好であり、かつ、機械的強度、加工性を低下させる傾向も少ないことがわかる。

【0041】比較例2は、炭素フィブリル材料 (A) を大量に配合した場合であるが、高い導電性は得られるが、加工性に劣り、成形が困難となる。成形品が得られたとしても、表面外観が大幅に劣る。

【0042】比較例5、6は、炭素フィブリル材料 (B) を用いた場合であるが、導電性、外観、成形性について、炭素フィブリル材料 (A) を用いたものより劣る。

【0043】

【発明の効果】上述のように、本発明の熱可塑性エラストマー組成物ならびに樹脂組成物は、組成物中に含まれる炭素フィブリル材料をより均質に分散させることができ、導電性、制電性に優れている。

【0044】また、本発明の組成物は、その表面の平滑性、外観、光沢、さらには機械的強度においても優れている。

【0045】従って、本発明の組成物は、エレクトロニクス、情報処理装置、電子事務機器等の分野で広く応用できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は繊維の形状であり、本発明のゴム組成物の製造に用いられる炭素フィブリル材料のTEM (Transmission Electron Microscope) 像の一例である。

【図1】



BEST AVAILABLE COPY